

3.2.3 Efeitos da presença de NaCl na interação da porfirina TPPS₄ com tensoativos em pH 4.0 e pH 7.0.

Nesta parte do trabalho apresentamos o estudo da influência de NaCl na interação da porfirina TPPS₄ com os tensoativos iônicos de diferentes cargas superficiais: CTAB, catiônico; HPS, zwitteriônico e SDS aniônico.

1. Absorção Ótica

Como apresentado previamente em [72], ao contrário do que ocorre com CTAB, a adição de HPS e SDS na solução de TPPS₄ em pH 4.0 na ausência de NaCl leva somente à desprotonação da porfirina devido à sua ligação com a micela. Veja por exemplo, as mudanças na absorção de TPPS₄ em pH 4.0 na sua interação com HPS (Figura 3.42).

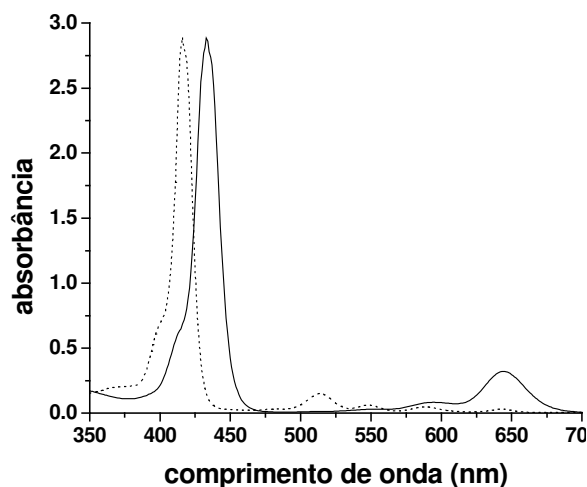


Figura 3.42) Mudanças no espectro de absorção da solução de [TPPS₄] = 10 μM em pH 4.0 na presença de [HPS] = 0 (—) e [HPS] = 3.7 mM (- - -).

Foi também mostrado que para TPPS₄ em pH 7.0, a presença do tensoativo zwitteriônico HPS induz somente a um deslocamento das bandas de absorção para a região de maiores comprimentos de onda em relação a porfirina na ausência do tensoativo (veja, por exemplo, a Figura 3.43). A interação de TPPS₄ em pH 7.0 com o tensoativo aniônico SDS, não produz mudanças significativas na absorção ótica da solução [72].

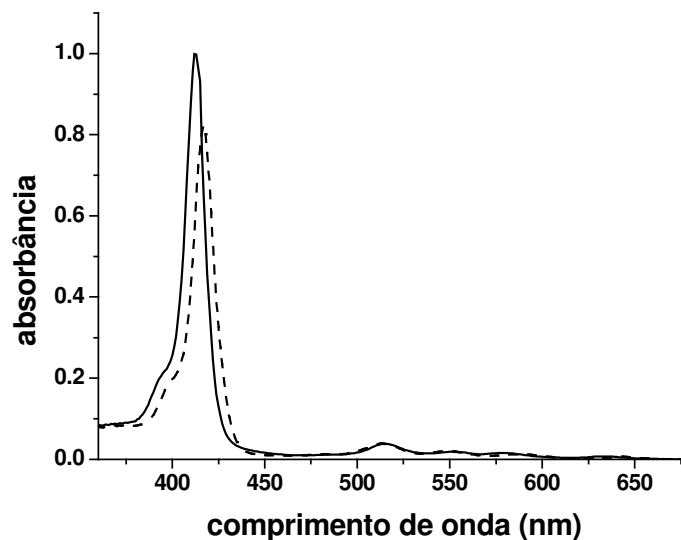


Figura 3.43) Espectro de absorção da solução aquosa de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 na ausência (—) e na presença de $[HPS] = 3.0 \text{ mM}$ (---).

Por outro lado, como mostramos anteriormente, a adição de NaCl na solução aquosa de $TPPS_4$ em pH 4.0 induz à formação progressiva de agregados H e J da porfirina.

A adição de CTAB na solução contendo os agregados formados devido a presença de NaCl induz a modificações na intensidade e na forma do espectro de absorção (Figura 3.44). Inicialmente, a adição de CTAB numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 2:1$ leva à redução da absorção referente as bandas do agregado J e ao aparecimento de uma nova banda de absorção com máximo em 423 nm e um ombro em 404 nm (região Soret). Em concordância com [109] atribuímos esta banda à formação de agregados H micelizados (micelas mistas). Um posterior aumento no conteúdo de CTAB leva ao aparecimento de novas bandas de absorção, com máximos em 416, 515, 550, 587 e 642 nm, que associamos à forma monomérica da $TPPS_4$ ligada a micela. O conteúdo máximo desta espécie, completamente desagregada, ocorre quando a razão $[CTAB]/[TPPS_4]$ é de aproximadamente 10:1.

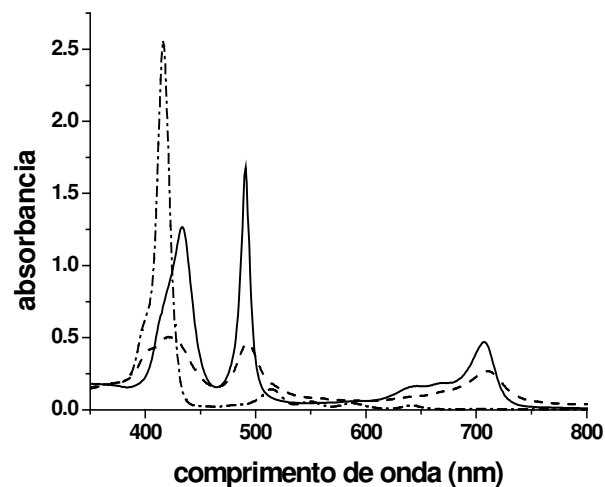


Figura 3.44) Mudanças no espectro de absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de CTAB: $[\text{CTAB}] = 0$ (—) ; $[\text{CTAB}] = 20 \mu\text{M}$ (---) e $[\text{CTAB}] = 100 \mu\text{M}$ (- - -).

A desagregação da $TPPS_4$ estimulada pelo CTAB pode durar segundos ou até mesmo horas. A Figura 3.45 mostra a dinâmica do processo de desagregação da $TPPS_4$ em pH 4.0 (agregada pela presença de NaCl) induzido pela presença de CTAB.

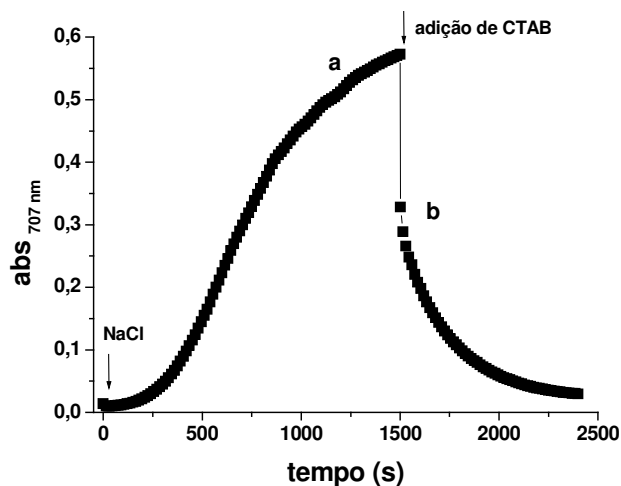


Figura 3.45) Dinâmica de agregação (curva a) e desagregação (curva b) de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ e $[\text{CTAB}] = 0.15 \text{ mM}$.

Na presença de NaCl, a adição dos tensoativos HPS e SDS na solução de $TPPS_4$ em pH 4.0 induz somente a desagregação da porfirina seguida pela sua desprotonação devido à ligação da $TPPS_4$ com as micelas (veja, por exemplo, a Figura 3.46), sem a formação de agregados H.

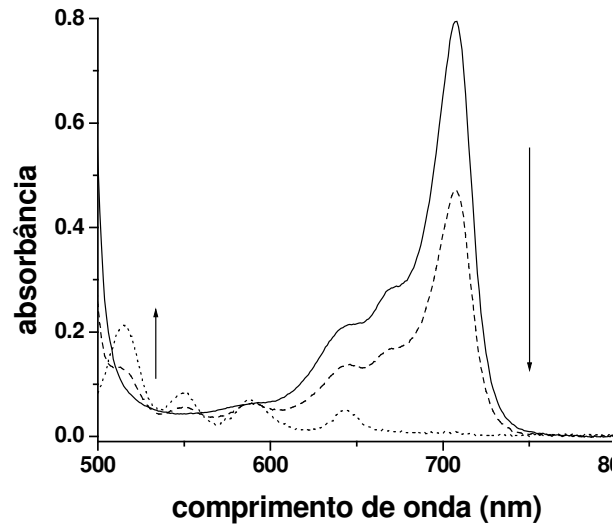


Figura 3.46) Mudanças no espectro de absorção da solução aquosa de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ e $[\text{HPS}] = 0$ (—) ; $[\text{HPS}] = 50 \mu\text{M}$ (- - -) e $[\text{HPS}] = 125 \mu\text{M}$ (- · - ·).

Nas Figuras 3.47 e 3.48 são apresentadas as variações na absorção da $TPPS_4$ em função da concentração de HPS e SDS, respectivamente, na ausência e na presença de NaCl.

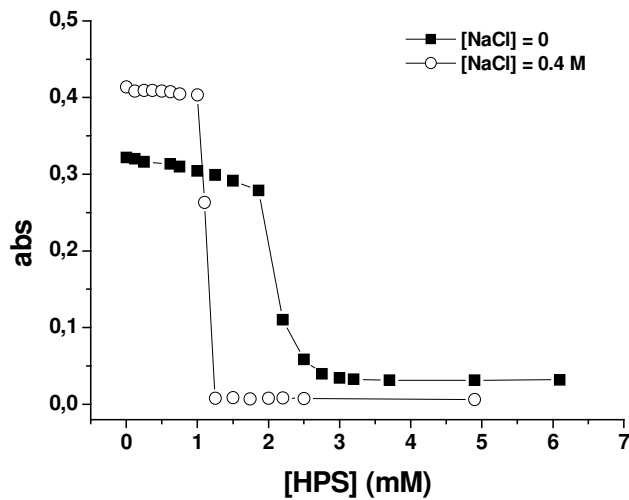


Figura 3.47) Mudanças na absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência de NaCl ($\lambda = 644 \text{ nm}$) e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ ($\lambda = 707 \text{ nm}$) em função da concentração de HPS.

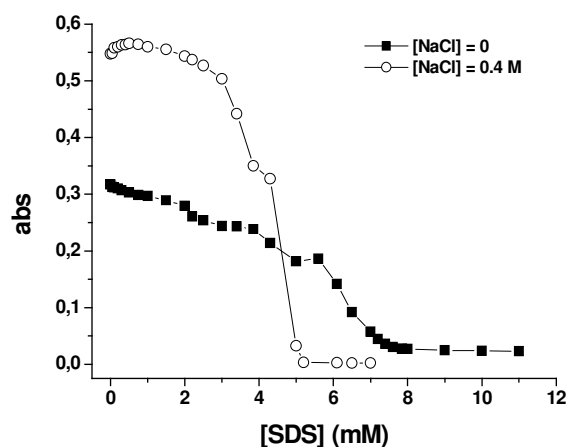


Figura 3.48) Mudanças na absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência de NaCl ($\lambda = 644 \text{ nm}$) e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ ($\lambda = 707 \text{ nm}$) em função da concentração de SDS.

Como mostrado anteriormente, em pH 7.0 a adição de CTAB numa razão $[\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4] = 4:1$ na solução contendo TPPS_4 leva à formação de agregados H. Após um aumento no conteúdo CTAB, os agregados H são convertidos em monômeros de porfirina ligados à micela de CTAB. Na presença de NaCl essa sequência permanece, entretanto a quantidade de CTAB necessária para a desagregação da porfirina na presença de sal é muito menor que na sua ausência.

As mudanças na absorção da TPPS_4 em pH 7.0 na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de CTAB são apresentadas na Figura 3.49.

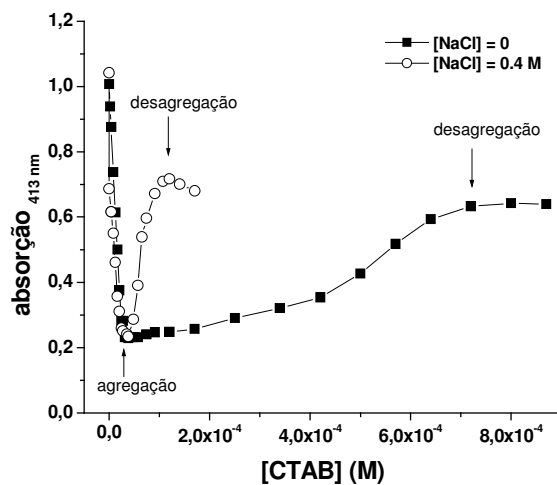


Figura 3.49) Mudanças na absorção de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 na ausência e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de CTAB.

Pode-se notar que na presença de NaCl a desagregação completa acontece em concentrações de CTAB aproximadamente 10 vezes menor que na sua ausência.

As mudanças na absorção da TPPS₄ na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de HPS são apresentadas na Figura 3.50.

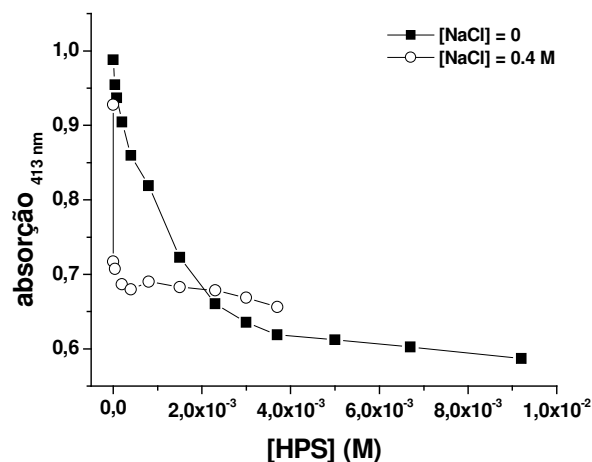


Figura 3.50) Mudanças na absorção de [TPPS₄] = 10 μM em pH 7.0 na ausência e na presença de [NaCl] = 0.4 M em função da concentração de HPS.

Pode-se ver que, semelhante ao caso de CTAB, na presença de NaCl a concentração de HPS necessária para que os monômeros de TPPS₄ estejam completamente ligados às micelas é menor que na ausência do sal.

A interação entre TPPS₄ e micelas de SDS em pH 7.0 ainda na presença de NaCl é muito fraca se comparada com CTAB e HPS e não produz alterações significativas nos espectros de absorção.

Os valores das constantes de associação obtidos para a formação da porfirina monomérica ligada à micela estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Constantes de associação obtidas com base nos gráficos de absorção de TPPS₄ em pH 4.0 e 7.0 na titulação com CTAB, HPS e SDS na ausência e na presença de NaCl.

Tensoativo	pH	[NaCl]	K _b (M ⁻¹)
CTAB	4.0	0	1.3 × 10 ³
	4.0	0.4	7.7 × 10 ³
	7.0	0	1.8 × 10 ³
	7.0	0.4	1 × 10 ⁴
HPS	4.0	0	5 × 10 ²
	4.0	0.4	1 × 10 ³
	7.0	0	6.6 × 10 ²
	7.0	0.4	1.2 × 10 ³
SDS	4.0	0	1.5 × 10 ²
	4.0	0.4	2.4 × 10 ²

Finalmente podemos concluir que a presença de NaCl reduz as razões [CTAB]/[TPPS₄], [HPS]/[TPPS₄] e [SDS]/[TPPS₄] para a formação da porfirina ligada à micela, aumentando as constantes de ligação porfirina-micela.

2. Fluorescência

Como mostrado anteriormente, a presença de NaCl na solução aquosa de TPPS₄ em pH 4.0 induz finalmente a formação de agregados J de TPPS₄, reduzindo seu rendimento quântico de emissão de fluorescência - ϕ_{fi} . A adição de CTAB na solução induz a mudanças na forma e na intensidade do espectro de emissão. A Figura 3.51 mostra como varia o espectro de fluorescência da TPPS₄ na presença de NaCl após a adição de CTAB. A Figura 3.52 mostra como varia a intensidade integrada da fluorescência de TPPS₄ na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de CTAB.

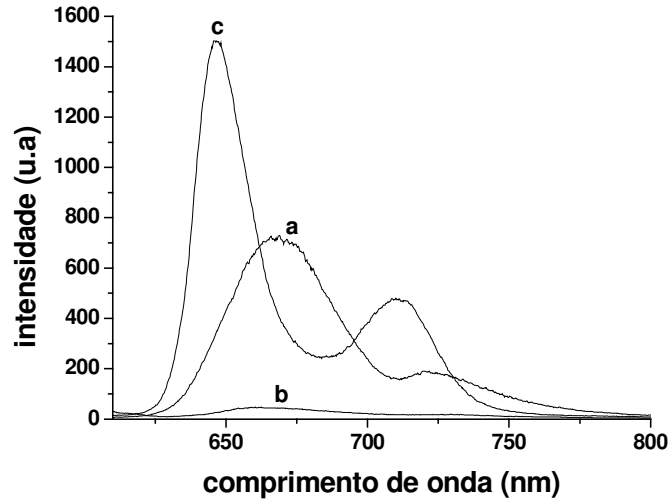


Figura 3.51) Mudanças no espectro de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de CTAB; (a) $[\text{CTAB}] = 0.$; (b) $[\text{CTAB}] = 20 \mu\text{M}$; (c) $[\text{CTAB}] = 100 \mu\text{M}$.

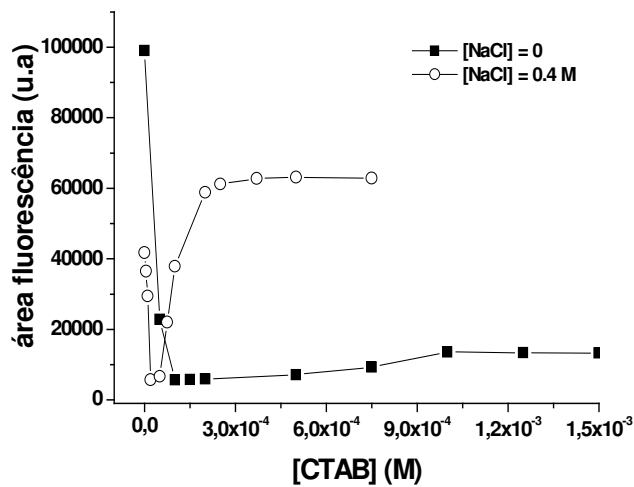


Figura 3.52) Mudanças na emissão de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de CTAB.

A adição de CTAB em baixas concentrações, numa razão $[\text{CTAB}]/[\text{TPPS}_4] = 2:1$ reduz ainda mais o rendimento quântico de fluorescência da TPPS_4 observado pela drástica redução na intensidade da banda de emissão. Atribuímos esta brusca redução no φ_{fl} à conversão dos agregados J de TPPS_4 em agregados H. Um posterior aumento no conteúdo de CTAB leva a uma mudança na forma do espectro, levando finalmente a um forte aumento na intensidade de fluorescência, acompanhado pela modificação na forma

do espectro, deslocando a banda de emissão para menores comprimentos de onda, com máximos em 646 e 711 nm, característicos para a forma desprotonada e ligada a micela. O conteúdo máximo desta espécie ocorre numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 10:1$ (na ausência de NaCl esta razão $[CTAB]/[TPPS_4]$ é igual a 100:1).

A adição de HPS na presença de NaCl induz uma mudança na intensidade e na forma do espectro de fluorescência de $TPPS_4$ conforme mostra a Figura 3.53. A Figura 3.54 mostra como varia a intensidade da fluorescência da $TPPS_4$ em 646 nm na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de HPS.

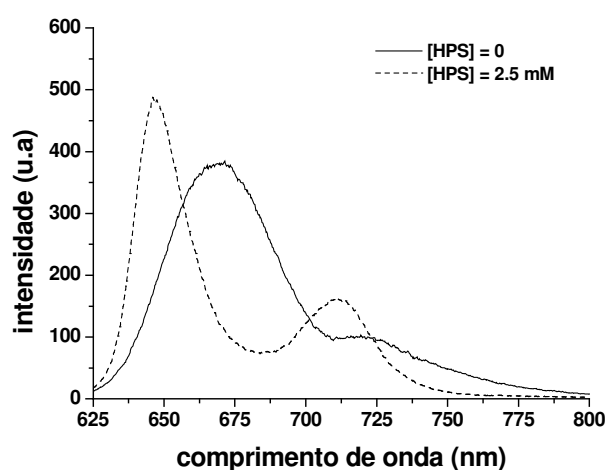


Figura 3.53) Mudanças no espectro de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de HPS.

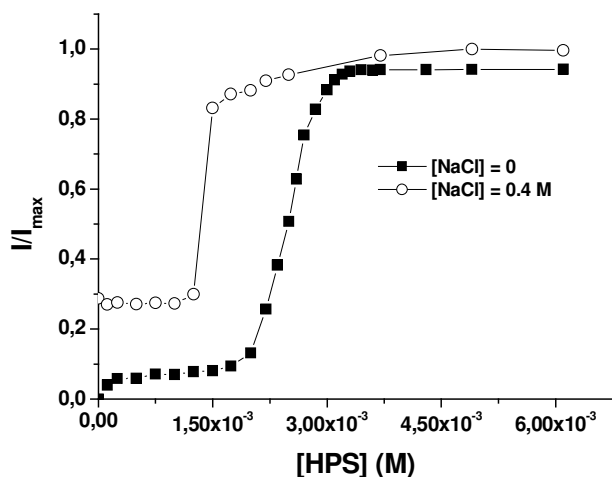


Figura 3.54) Mudanças na emissão de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de HPS.

No final do processo as bandas de emissão aparecem deslocadas para menores comprimentos de onda, com máximos em 646 e 711 nm, característicos para a forma desprotonada e ligada a micela. O conteúdo máximo desta espécie ocorre numa razão $[CTAB]/[TPPS_4] = 125:1$. Portanto, no final deste processo podemos verificar que a porfirina se encontra desagregada e ligada à micela de HPS.

Modificações similares foram encontradas na interação entre $TPPS_4$ e SDS na presença de NaCl. A adição de SDS na presença de NaCl induz a uma mudança na intensidade e na forma do espectro de fluorescência de $TPPS_4$ conforme mostra a Figura 3.55. A Figura 3.56 mostra como varia a intensidade da fluorescência da $TPPS_4$ em 646 nm na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de SDS.

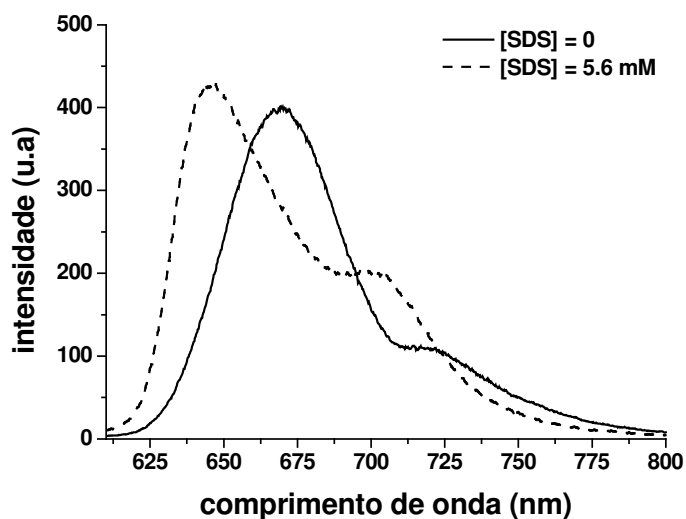


Figura 3.55) Mudanças no espectro de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de SDS.

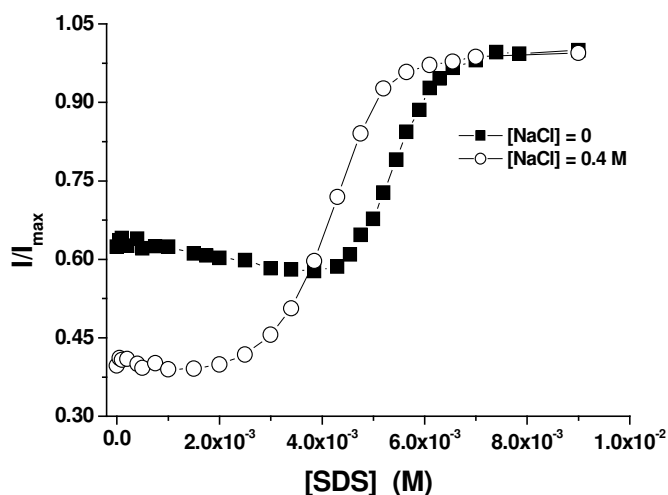


Figura 3.56) Mudanças na emissão de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 4.0 na ausência e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de SDS.

Para $TPPS_4$ em pH 7.0 foram observadas modificações similares às aquelas encontradas na interação entre $TPPS_4$ e CTAB na presença de NaCl em pH 4.0. A adição de CTAB na presença de NaCl leva à uma mudança na intensidade e na forma do espectro de fluorescência de $TPPS_4$ conforme mostra a Figura 3.57. A Figura 3.58 mostra como varia a intensidade integrada da fluorescência da $TPPS_4$ na ausência e na presença de NaCl em função da concentração de CTAB.

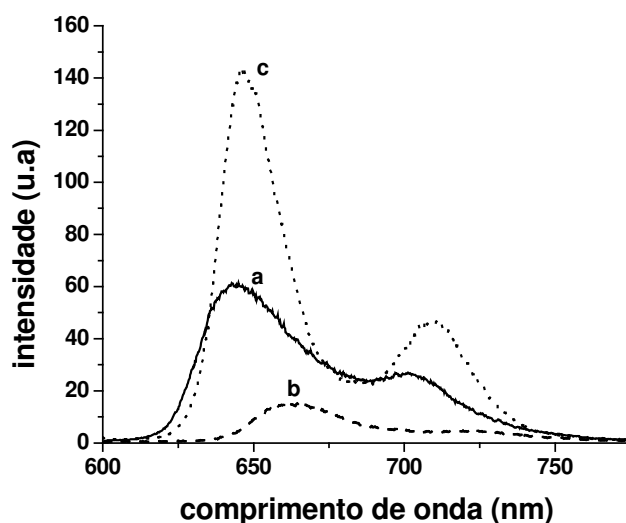


Figura 3.57) Mudanças no espectro de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ em função da concentração de CTAB. (a) $[\text{CTAB}] = 0$; (b) $[\text{CTAB}] = 30 \mu\text{M}$; (c) 0.12 mM .

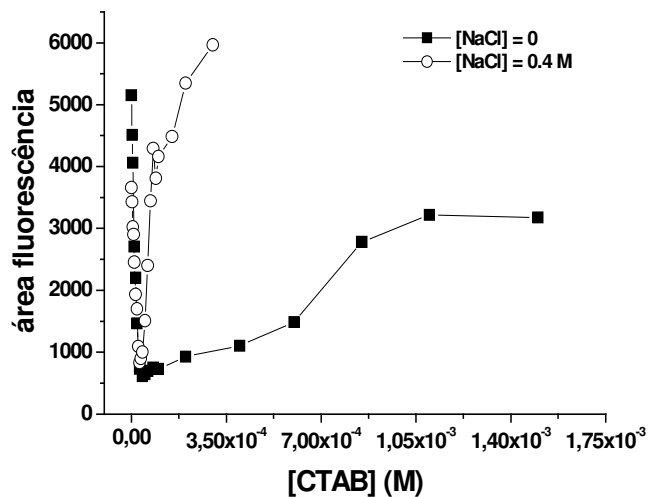


Figura 3.58) Mudanças na emissão de fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu M$ em pH 7.0 na ausência e na presença de $[NaCl] = 0.4 M$ em função da concentração de CTAB.

Discussão

Comparando estes resultados com os dados apresentados anteriormente na ausência de NaCl, podemos verificar que em ambos pHs a constante de associação K_b entre $TPPS_4$ e os tensoativos é fortemente dependente da força iônica do meio. O aumento na força iônica reduziu o conteúdo de tensoativos necessário para a formação da espécie monomérica ligada da $TPPS_4$. Por isso, podemos supor que a presença de NaCl modifica de algum modo a estrutura das micelas facilitando a sua ligação com a porfirina $TPPS_4$.